Die experimentelle Bestimmung der Verdampfungswärme einiger Metalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Von

John Tate

aus Lincoln Nebr., (Ver. Staaten)

Tag der Promotion: 5. August 1914.

Referenten:

Professor Dr. **Wehnelt.**
Professor Dr. **Planck**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Dem Andenken meiner Eltern

Einleitung.

Mit Ausnahme der Versuche von Person[1] und von Kurbatoff[2] über die Verdampfungswärme des Quecksilbers und der vor kurzem erschienenen Arbeiten von Wehnelt und Musceleanu[3] und von Musceleanu[4] sind keine experimentellen Bestimmungen der Verdampfungswärme der Metalle ausgeführt worden. Der Grund hierfür liegt wohl in der großen Schwierigkeit derartiger kalorimetrischer Messungen bei höheren Temperaturen und in der nur geringen theoretischen Bedeutung, welche diese Konstante bis vor kurzem besaß. Da man aber in der letzten Zeit auf die verschiedensten Weisen das Verhalten der einatomigen Körper theoretisch zu verfolgen sucht, so erhält die Bestimmung aller physikalischen Konstanten solcher Körper eine besondere theoretische Wichtigkeit.

Was wir heute von der Verdampfungswärme der Metalle wissen, sind erstens die oben genannten experimentellen Bestimmungen und zweitens einige aus anderen Daten durch verschiedene theoretische Betrachtungen berechnete Werte. Eine kritische Rekapitulation der verschiedenen experimentellen und theoretischen Bestimmungen ist hier wohl nicht überflüssig.

Die experimentellen Bestimmungen.

Zur direkten kalorimetrischen Bestimmung der Verdampfungswärme sind zwei Wege möglich: entweder mißt man die Wärme, die beim Kondensieren einer bestimmten Menge

gesättigten Dampfes abgegeben wird, oder man mißt die Wärme, die beim Verdampfen einer bekannten Menge Flüssigkeit gebraucht wird.

Die erste dieser Methoden ist die bei der Bestimmung der Verdampfungswärme des Quecksilbers von Kurbatoff[5] angewandte Methode. Sie besitzt den großen Vorteil, daß die Temperatur des Kalorimeters nur sehr wenig von der Zimmertemperatur abzuweichen braucht. Dadurch sind die Korrektionen, die für Strahlungsverluste angebracht werden müssen, nur sehr klein. Andererseits unterliegt sie einer wohl bekannten Fehlerquelle, welche darin besteht, daß ein Teil der betreffenden Substanz in flüssigem Zustande von dem Dampf in das Kalorimeter mitgeführt wird, und bei Substanzen mit hohen Siedepunkten, wie die Metalle es sind, scheint es fast unmöglich zu sein, diese störende Erscheinung zu beseitigen. Nach dieser Methode fand Kurbatoff für Quecksilber den Wert 67,8 Kalorien bei 357 ° C.

Das von Wehnelt und Musceleanu[6] angegebene Verfahren ist eine Anwendung der zweiten Methode. Der Natur der Sache nach müssen die kalorimetrischen Messungen bei der Siedepunkttemperatur gemacht werden. Darin besteht der größte Nachteil der Methode, da hierdurch die Bestimmung eines sehr großen Strahlungsverlustes erforderlich wird, welche auch in den günstigsten Fällen sehr schwierig ist. Für die Metalle, die meistens einen sehr hohen Siedepunkt haben, ist dies besonders der Fall, und der kritische Punkt der Messungen ist die Bestimmung dieser Strahlungsverluste. Diesen Punkt hat Musceleanu zu wenig berücksichtigt, weil er die Strahlungsverluste nur durch eine approximative Rechnung bestimmt hat. Das wäre nur dann zulässig, wenn die Verluste einen kleinen Teil der

Gesamtenergie bilden, nicht aber, wenn sie, wie es bei den Metallen meistens der Fall ist, 40 bis 90 % der Gesamtenergie darstellen.

Musceleanu suchte die ausgestrahlte Energie aus dem Stephan-Boltzmannschen Strahlungsgesetze für schwarze Körper zu berechnen, indem er von dem so erhaltenen Wert etwa 10 % als Korrektion für das Emissionsvermögen der Metalle abzog. Es scheint mir sehr fraglich, ob solche Rechnungen auf mehr als etwa 10 % richtig sein können, und ein Fehler von 10 % würde in manchen Fällen einen Fehler von mehr als 50 % in dem Wert für die Verdampfungswärme bedingen. Auch stellt die vom siedenden Metall abgeleitete Wärme eine zu berücksichtigende Größe dar, welche Musceleanu nicht genügend beachtet hat. Auf diesen Punkt kommen wir später bei der genaueren Betrachtung dieser Methode zurück.

Außer den direkten kalorimetrischen Bestimmungen der Verdampfungswärme gibt es auch indirekte, sich auf spezielle Erscheinungen stützende Methoden. Die von Person[7] für die Bestimmung der Verdampfungswärme des Quecksilbers angewandte Methode ist ein Beispiel. Sie beruht auf der Tatsache, daß die Zeit, wie lange ein Flüssigkeitstropfen im Späroidal-Zustand von seinem eigenen Dampf getragen wird, eine Funktion der Verdampfungswärme der Flüssigkeit ist. Auf diese Weise fand Person für Quecksilber den Wert 62 Kalorien bei 620° Celsius. Die Methode ist aber nur auf relativ leicht verdampfbare Substanzen anwendbar.

Theoretische Berechnungen der Verdampfungswärme.

Clausius-Clapeyronsche Formel.

Als Folgerung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik erhält man folgende, zuerst von Clapeyron angegebene

Gleichung zwischen Verdampfungswärme r, absoluter Siedepunkttemperatur T, spezifischem Volumen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes v_2 und v_1 und dem Dampfdruck p_1.

1. $$r = T(v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dT}$$

In dieser strengen Form läßt sich die Gleichung nur wenig auf die Metalle anwenden, weil die nötigen Daten nicht bekannt sind.

Angenähert kann man den Dampf als ideales Gas betrachten und v_2 gegen v_1 vernachlässigen. Alsdann erhält man

2. $$r = \frac{R}{m}\frac{T^2}{p_1}\frac{dp_1}{dT}$$

Hier bedeuten R die universelle Gaskonstante und m das Molekulargewicht der betreffenden Substanz. In dieser Form gestattet uns die Gleichung die Berechnung der Verdampfungswärme aus der Dampfdruckkurve der Substanz. Greenwood[8], Barus[9] und andere[10] haben die Dampfdruckkurven einiger Metalle bestimmt. In der Tabelle 1 sind die Werte der nach diesen Bestimmungen berechneten Verdampfungswärme einiger Metalle enthalten.

Troutonsche Regel.

Eine andere Methode zur theoretischen Bestimmung der Verdampfungswärme beruht auf der sogenannten Troutonschen Regel[11]. Nach Gleichung (2) ist

3. $$\frac{mr}{T} = R\frac{d\ln p_1}{d\ln T}$$

Nun muß nach der Theorie von van der Waals der rechtsstehende Differentialquotient für übereinstimmende Zustände gleichen Wert für alle Substanzen besitzen und, da beim Siede-

punkt die Substanzen sich unter wenigstens annähernd übereinstimmenden Zuständen befinden, so folgt daraus, daß der Quotient von Molekularverdampfungswärme und absoluter Siedepunktstemperatur annähernd konstant sein müsste.

4. $$\frac{mr}{T} = k$$

In der Tat aber ist dieser Quotient nicht ganz konstant, sondern nimmt langsam mit der Temperatur zu. Als empirische Formel hierfür fand Nernst[12]

4 a $$\frac{mr}{T_0} = 9{,}5 \log T_0 - 0{,}007\, T_0$$

welche er als „revidierte Regel von Trouton" bezeichnet. Diese Formel ist leider nicht auf die meisten Metalle anwendbar, da ihr Gültigkeitsbereich nur bis auf etwa 600 ° C reicht.

Nach den Beobachtungen von Greenwood ist es anzunehmen, daß für Metalle, die zwischen 1000 ° und 2000 ° C sieden, die Konstante k der Gleichung (4) einen Mittelwert von zirka 25 hat. Die Tabelle 1 enthält einige unter dieser Annahme berechnete Werte für die Verdampfungswärme der Metalle.

Es ist selbstverständlich, daß die Konstante k der Gleichung (4) vom Druck abhängt. Durch Integration der Gleichung (3) erhält man

4 b $$\frac{mr}{T} = k' - 4{,}571 \log p_1$$

worin p_1 in Atmosphären auszudrücken ist.

Die Theorie von Grüneisen.

E. Grüneisen[13] hat eine von Mie[14] herrührende Theorie einatomiger Körper so erweitert, daß sie eine Uebersicht über

den Zusammenhang zwischen Verdampfungswärme und anderen Eigenschaften der Substanz gibt. Nach seiner Theorie hat Grüneisen die Verdampfungswärme einiger Metalle berechnet. Die Zahlen, die er angibt, sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

Metall	Verdampfungswärme nach Greenwood cal./g	Verdampfungswärme nach Grüneisen cal./g	Verdampfungsw. berechnet aus der Troutonschen Formel (k = 25)
Kupfer	1120	1110	1240
Zinn	621	—	534
Silber	517	555	516
Blei	220	208	220
Wismuth	205	—	205
Zink	438	—	460
Quecksilber	69,0	—	(k = 22) 69
Magnesium	—	1960	1450
Aluminium	—	1780	1900
Gold	—	396	355

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Wehnelt habe ich die Messungen von Musceleanu an Quecksilber, Kadmium, Zink, Wismuth und Magnesium mit besonderer Berücksichtigung der Strahlungsverluste wiederholt und außerdem die Verdampfungswärme von Blei, Antimon, Selen und Kalzium bestimmt.

Die Methode.

Die Verdampfungswärme der Metalle wurde nach einer von Wehnelt und Chr. Musceleanu beschriebenen Methode bestimmt. Diese Methode ist dahin abgeändert worden, daß alle bei der Berechnung der Verdampfungswärme in Frage kommenden Größen experimentell bestimmt wurden. Besonders ist Rücksicht auf die Strahlungsverluste genommen worden.

Kurz gefaßt ist die Methode folgende: Als Anode diente in einem sehr großen Entladungsrohr mit glühender Oxydkathode das zu untersuchende Metall. Dasselbe ist in einem kleinen Eisentiegel enthalten und wurde vor dem Versuche gewogen. Mittels der starken Ströme, die man durch solche Röhre hindurchzusenden vermag, kann das Metall zum Verdampfen gebracht werden. Nach dem Versuche wurde Luft eingelassen und durch Wägung der Anode der Gewichtsverlust festgestellt.

Theorie der Methode: Energieverhältnisse.

Bei der Berechnung der Verdampfungswärme nach dieser Methode kommen folgende Energieverhältnisse in Betracht: —

1. Zugeführte elektrische Energie.

Bei dem Durchgang des Entladungsstromes I wird unmittelbar an der Anodenoberfläche Joulesche Wärme erzeugt, und zwar vom Betrag

5. $$J = \frac{1}{4{,}19} \int_{t_0}^{t_1} IE\, dt \quad \text{cal}$$

wo E den Anodenfall bedeutet und $t_1 - t_0$ die Zeit in Sekunden, während der der Strom fließt.

2. Energieverbrauch für Temperaturänderungen.

Infolge der zugeführten Joule schen Wärme steigt die Temperatur der Anode. Hierzu wird Energie verbraucht, deren Betrag

6. $$\Theta = \sum_n \int d\tau \int d_n\, c_n\, dT \quad \text{cal}$$

ist, wobei sich $\sum_n$ auf eine Summation über alle Bestandteile der Anode (Metall, Tiegel und Zuleitungen), die eine Temperaturänderung erleiden, bezieht. Es sind d_n und c_n die Dichte bzw. spezifische Wärme des n^{ten} Bestandteils. Das Integral $\int dT$ ist über die Temperaturänderung des Volumelementes zu erstrecken. Um Θ aus der Gleichung (6) zu berechnen, ist erforderlich, daß die Temperaturverteilung in der Anode sowie die spezifischen Wärmen aller Bestandteile als Funktionen der Temperatur bekannt sind. Da dies fast unmöglich ist, wurde beschlossen, Θ möglichst direkt zu messen. Zu diesem Zweck wurde versuchsweise eine Größe, k, gesucht, die durch folgende Gleichung definiert ist:

7. $$\Theta = \int_{T_0}^{T_1} \left(Mc_m + k \right) dT$$

wobei M die Masse des im Tiegel befindlichen Metalls, c_m dessen spezifische Wärme und T_0 und T_1 die Anfangs- bzw. End-

temperatur an einer bestimmten Stelle der Anode sind. Es wurde angenommen und es hat sich tatsächlich gezeigt, daß die Größe k, welche das Wärmeäquivalent des Tiegels zu nennen ist, praktisch unabhängig vom Charakter des im Tiegel vorhandenen Metalls ist. k ist nicht ganz konstant, sondern nimmt langsam, und zwar fast linear, mit der Temperatur zu. Wie k sich bestimmen läßt, wird später auseinandergesetzt werden.

3. Energieverlust durch Strahlung, Wärmeleitung und eventuell Ionisation.

Infolge der höheren Temperatur der Anode wird eine gewisse und unter Umständen eine sehr beträchtliche Menge Energie durch Strahlung und Wärmeleitung nach außen verloren gehen. Es ist vielleicht möglich, aus den bekannten Strahlungs- und Wärmeleitungsgesetzen diesen Energiebetrag zu berechnen. Allein es dürften wohl derartige Berechnungen zu unsicher sein, um so mehr da es sich hier um eine Größe handelt, die **nicht** als eine bloße Korrektion angesehen werden kann, sondern vielmehr unter Umständen nahezu gleich der ganzen zugeführten Energie ist. Deshalb schien es mir nicht nur zuverlässiger, sondern sogar auch unbedingt notwendig, die Bestimmung dieses Energiebetrages auf exakte Messungen zu stützen. Zu diesem Zwecke wurde eine Größe ϱ_T, welche den Energieverlust der Anode pro Sekunde bei der Temperatur T darstellt, gemessen. Da T über die Oberfläche der Anode variiert, so muß sie auf eine bestimmte Stelle der Anode bezogen werden. Ist ϱ_T als Funktion

der Temperatur T bekannt, so kann man die gesamte in der Zeit $t_1 - t_0$ verloren gehende Energie R aus der Gleichung

8. $$R = \int_{t_0}^{t_1} \varrho_T \, dt$$

berechnen. Hierzu muß aber T als Funktion der Zeit bekannt sein, wie leicht zu verstehen.

4. Energieverlust für das Schmelzen und Verdampfen des Metalls.

Die für das Schmelzen und Verdampfen des Metalls gebrauchte Energie S ist durch die latente Schmelz- und Verdampfungswärme gegeben. Es ist nämlich

9. $$S = Ms + m\lambda$$

wobei s die latente Schmelz- und λ die latente Verdampfungswärme ist. M ist die Masse des im Tiegel befindlichen Metalls und m der durch Verdampfung verursachte Gewichtsverlust der Anode.

5. Ionisationsarbeit.

Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß die Ionisationsarbeit, welche zweifellos sehr groß ist, eine zu berücksichtigende Rolle in dem Prozeß spielt. Herr Dr. Franck meint aber, daß die Energie, welche die Anode durch die Ionisationsarbeit verliert, wieder der Anode durch die kinetische Energie der Ionen zugute kommt. Daß dies sicher zum größten Teile zutrifft, zeigen die Beobachtungen. Wenn es aber auch nicht ganz der Fall ist, so glaube ich doch, daß der zu berücksichtigende Energiebetrag schon bei der Bestimmung von ϱ_T (siehe unten) mitgerechnet ist.

Die Berechnung der Verdampfungswärme λ.

Die oben besprochenen Energiebeträge unterliegen natürlich dem Energieprinzip, und diese Tatsache gestattet uns die Berechnung der Verdampfungswärme. Demzufolge ist

10. $$J - \Theta - R - S = O$$

Da aber

$$S = Ms + m\lambda$$

so ist

11. $$\lambda = \frac{J - R - \Theta - Ms}{m}$$

Wenn also J, R, Θ, M, m und s bekannt sind, so läßt sich λ aus dieser Gleichung berechnen.

Die Versuchsanordnung.

Der zu den oben erwähnten Messungen benutzte Apparat ist in der Figur 1 dargestellt. Das Entladungsrohr (A) — von zirka 10 Liter Inhalt — wurde mittels einer Gaede-Quecksilber-Pumpe evakuiert. Als Vorpumpe diente eine Oelpumpe. Um Druckänderungen während eines Versuches möglichst zu vermeiden, sind zwei große Glasgefäße (Gesamtvolumen 16 l) in Verbindung mit dem Entladungsrohr gebracht worden. Dieselben konnten durch den Hahn (B) von dem Entladungsrohr getrennt werden und brauchten daher nicht immer wieder evakuiert zu werden. Dadurch wurde viel Zeit beim Auspumpen gespart. Durch die Metalldämpfe, die sich an der inneren Glasfläche kondensierten und sie undurchsichtig machten, wurde eine unmittelbare Beobachtung des Tiegels unmöglich gemacht. Es war daher erforderlich, ein Ansatzrohr (C) von solcher Länge anzuschmelzen, daß die darauf gekittete Glasplatte nicht mehr von den Dämpfen erreicht wurde, und so die Durchsicht auf die Anode stets möglich war.

Die Oxydkathode (D) besteht aus einem 0,03 mm starken Platinblech, dessen Größe etwa 3×1 cm war. Dasselbe wurde auf zwei starken Eisendrähten mittelst darauf geschraubter Eisenklemmen befestigt. Diese Eisendrähte dringen durch den Schliff (E) ein und sind in diesen mit Siegellack eingekittet. Der großen Wärmeentwicklung an der Kathode wegen war es nötig,

daß die Siegellackstellen beständig durch kaltes Wasser gekühlt wurden.

Das Bedecken des Platinbleches mit Kalziumoxyd mußte sehr sorgfältig gemacht werden, besonders wenn starke Ströme (mehr als 2 Ampère) durch das Rohr hindurchgeschickt werden sollten. Zu diesem Zwecke wurde das Platinblech mit einer Mischung von Schlemmkreide und Wasser überzogen und diese mittelst des Heizstromes darauf getrocknet. Es erwies sich als ungünstig, das Blech in der Bunsenflamme zu trocknen, weil es dabei Flammengase absorbierte, die nachher Störungen der Entladung verursachen. Die Kalziumoxydschicht muß möglichst gleichmäßig sein und die Bildung kleiner Anhäufungen vermieden werden. Alsdann wurde die Kathode unter ständigem Pumpen ausgeglüht und ein zuerst schwacher Entladungsstrom hindurchgeschickt. Die Stärke des Entladungsstromes wurde sehr allmählich vergrößert, bis die gewünschte Stärke erreicht war.

Die am meisten störende Erscheinung bei dem Entladungsprozeß war das häufige Eintreten von Bogenentladungen an der Kathode, welche das Blech sofort durchlöchern und schließlich durchschmelzen. Bogenentladungen treten ein, wenn die Kathode nicht lange genug ausgeglüht worden ist, wenn der Druck im Entladungsrohr zu hoch oder zu niedrig ist oder wenn kleine Ungleichmäßigkeiten oder Anhäufungen vorhanden sind. Sie treten hauptsächlich nur bei neu hergestellten Kathoden ein.

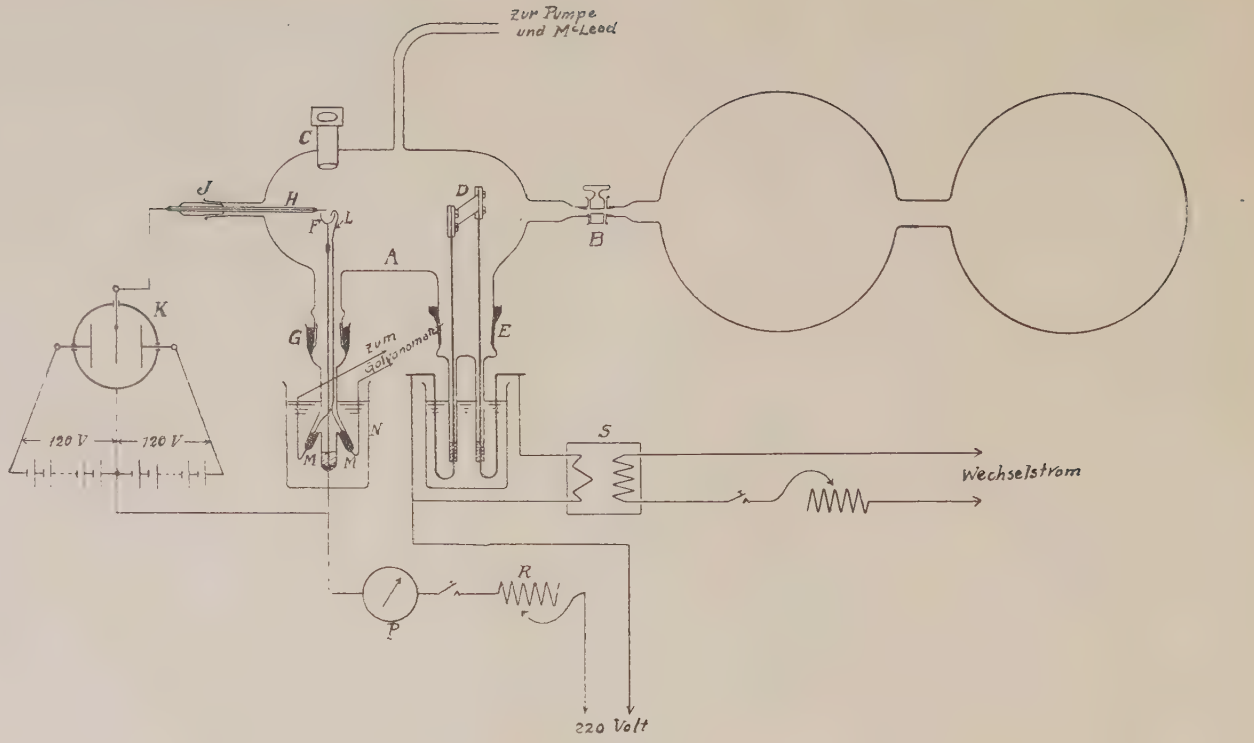
Als Anode (F) diente für die endgültigen Messungen ein Eisentiegel, welcher das zu untersuchende Metall enthielt. Der Tiegel wurde außen mit einer isolierenden Schicht überzogen, damit die Entladung nicht vom Tiegel selbst, sondern von der Oberfläche des Metalls im Tiegel stattfand. Um das Wägen vor und nach dem Verdampfen zu erleichtern, wurde der Tiegel mit

einem Gewinde auf den Zuleitungsdraht geschraubt, der durch den Schliff (G) eindringt und in diesen mit Siegellack eingekittet ist. Um das Schmelzen der Siegellackdichtung zu vermeiden, wurde Wasserkühlung angebracht.

Vorläufige Messungen wurden mit Tiegeln aus verschiedenen Substanzen gemacht, u. a. Glas, Quarz, Porzellan, Magnesia und Kohle. Sie haben sich alle nicht als befriedigend erwiesen, entweder wegen ihrer großen Wärmekapazität oder wegen ihrer Unbeständigkeit. Magnesia und Kohle z. B. bilden bei hohen Temperaturen Verbindungen mit manchen Metallen.

Der Anodenfall wurde mit Hilfe der Sonde (H) gemessen. Dieselbe besteht aus einem Eisendraht, dessen Spitze mittelst des Schliffes (I) einige Millimeter über die Metalloberfläche gebracht werden konnte. (Eisen ist in Metalldämpfen beständiger als Platin und wurde daher benutzt.) Die Sonde ist mit dem Faden eines Quarzfaden-Elektrometers (K) verbunden. Die Schaltung des Elektrometers ist aus der Fig. 1 ersichtlich.

Die an der Anode erzeugte Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelementes (L) gemessen. Dasselbe besteht aus Eisenkonstantan für die niedrigeren und aus Platin-Platin-Rhodium für die höheren Temperaturen. Die Lötstelle des Eisen-Konstantan-Thermoelementes tauchte direkt in das Metall. Die Drähte wurden mit sehr dünnen Glasröhren umgeben und dadurch vor der Entladung geschützt. Die freien Enden des Thermoelementes tauchten in die Quecksilbernäpfchen (M) (M) ein, welche auf Zimmertemperatur mittelst des Wasserbades (N) gehalten wurden. Die Anordnung bei dem Platin-Platin Rhodium - Thermoelement war ebenso, nur daß wegen der Unbeständigkeit des Platins in flüssigen Metallen die Lötstelle selbst


zur Pumpe
und McLeod
C
J
H
F
L
D
A
B
K
G
E
zum
Goltanometer
120 V
120 V
N
M
M
S
Wechselstrom
R
P
220 Volt

und die Drähte für einige Zentimeter in der Nähe der Lötstelle mit einer Quarz-Kapillare umgeben werden mußten.

Die Thermoelemente wurden in der üblichen Weise mit bekannten Schmelzpunkten geeicht und die Eichung während des Laufes der Messungen sehr oft wiederholt. Als Galvanometer diente ein Rowlandsches Drehspulinstrument von 1000 Ω Widerstand und Empfindlichkeit 10^{-5}. Die Ausschläge wurden objektiv mit Hilfe einer Nernstlampe und Skala beobachtet.

Der Druck im Entladungsrohr wurde mit Hilfe eines Mc. Leod-Manometers gemessen. Er betrug gewöhnlich 0,003 mm. Um Druckänderungen während des Verdampfens zu vermeiden, mußten die Kathode und das zu untersuchende Metall einige Zeit ausgeglüht werden. Aus dem so gemessenen Druck kann man aber keineswegs auf den an der Metalloberfläche bei der Verdampfung wirklich herrschenden Druck schließen. Dieser Druck hängt hauptsächlich von der Steighöhe des Dampfes und der Schnelligkeit der Verdampfung ab. Bei 0,003 mm Druck sollte Quecksilber einen Siedepunkt von etwa 40 ° C haben. Tatsächlich siedet es erst bei 130 ° C, was einem Druck von 2,18 mm Hg entsprechen würde.

Der Entladungsstrom wurde der Zentrale (220 V) entnommen. Die Stromstärke wurde mit einem Ampèremeter (P) (Reiniger, Gebbert und Schall) gemessen, dessen Empfindlichkeit mittels geeigneter Nebenschlüsse variiert werden konnte. Die Schieberheostaten (R) haben den Zweck, die Stromstärke während eines Versuches konstant zu halten.

Die Oxydkathode wird mit Wechselstrom von einem Wechselstromtransformator (S) geheizt.

Die Zeit der Verdampfung wurde mit einer Stoppuhr gemessen.

Die Einzelheiten der Messungen.

Bestimmung der zugeführten Joule schen Wärme.

Nach Gleichung 5 ist

$$J = \frac{1}{4{,}19} \int_{t_0}^{t_1} IEdt \quad cal$$

Während des Prozesses wurde der Entladungsstrom I auf einem bestimmten konstanten Wert gehalten. Alsdann konnte J geschrieben werden als

$$J = \frac{I}{4{,}19} \int_{t_0}^{t_1} Edt \quad cal$$

Der Anodenfall E wurde alle 10 Sekunden während des Verdampfens beobachtet und aus den so erhaltenen Werten eine Kurve gezeichnet, die den Anodenfall als Funktion der Zeit angibt. Das obige Integral läßt sich leicht aus dieser Kurve berechnen.

Man darf nicht annehmen, daß der Anodenfall während des Prozesses konstant bleibt. Es zeigt sich vielmehr in den ersten 10 bis 20 Sekunden ein sehr starkes Herabsinken des Anodenfalls von etwa 20 oder 30 Volt auf einen ziemlich konstanten, für das betreffende Metall charakteristischen Wert (zirka 8 Volt im allgemeinen). Aber auch dieser Endwert ist nicht ganz konstant, sondern es ist manchmal ein kleiner Gang des Anodenfalls während des Verdampfens zu bemerken. Man würde deshalb einen nicht zu vernachlässigenden Fehler begehen, wenn nur ein- oder zweimal der Anodenfall während eines Versuches beobachtet würde.

Die Bestimmung der ausgestrahlten Energie R.

Wie schon vorhin gesagt, kann der durch Strahlung und Wärmeleitung hervorgebrachte Energieverlust R aus der Gleichung

$$R = \int_{t_0}^{t_1} \varrho_T \, dt$$

berechnet werden, wobei die Größe ϱ_T den Energieverlust pro Sekunde von der Anode bei der Temperatur T bedeutet, oder, was dasselbe ist, die Energiezufuhr pro Stunde, die nötig ist, um die Temperatur bei dem Wert T konstant zu halten. Außer von dem Charakter der Anode hängt ϱ_T lediglich von der Temperatur und der Temperaturverteilung an der Oberfläche der Anode ab, und zwar nimmt sie ungefähr wie die vierte Potenz der absoluten Temperatur zu.

Die Größe ϱ_T läßt sich auf folgende sehr einfache Weise direkt messen. Statt des zu untersuchenden Metalls verwendet man als Anode ein nicht so leicht verdampfbares Metall, welches annähernd denselben spzeifischen Widerstand besitzt. Alsdann beobachtet man direkt die Energiezufuhr pro Sekunde, die nötig ist, um die Temperatur konstant zu halten bei verschiedenen Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und Siedepunkt des zu untersuchenden Metalls. Aus diesen Beobachtungen erhalten wir Werte von ϱ_T für das im Tiegel vorhandene Metall. Aus diesen Werten können wir ϱ_T für das zu untersuchende Metall berechnen, indem wir wegen seines verschiedenen spezifischen Emissionsvermögens eine kleine, meistens zu vernachlässigende Korrektur anbringen.

Damit wir aber das Integral $\int_{t_0}^{t_1} \varrho_T dt$ ausrechnen können,

ist die Kenntnis von der Temperatur T als Funktion der Zeit erforderlich, da wir sonst nicht imstande sind, ϱ_T als Funktion der Zeit auszudrücken. Deshalb wurde während des Verdampfungsprozesses die Temperatur der Anode alle 10 Sekunden beobachtet. Hieraus läßt sich eine Kurve von T als Funktion der Zeit zeichnen, und diese Kurve zusammen mit der für ϱ_T als Funktion von T erhaltenen Kurve gibt uns das Mittel, das Integral $\int_{t_0}^{t_1} \varrho_T dt$ auszurechnen.

Bei den Messungen der Temperatur der Anode ist es unbedingt erforderlich, daß die Lötstelle des Thermoelementes immer wieder auf denselben Punkt der Anode gebracht wird, um sicher zu sein, daß die gemessenen Temperaturen sich auf einen bestimmten Punkt der Anode beziehen. Es muß auch darauf geachtet werden, daß die Versuchsbedingungen, insbesondere die Zeit des Stromdurchganges, genau dieselben sind wie bei den eigentlichen Messungen der Verdampfungswärme. Dies ist unbedingt notwendig, weil sonst die Temperaturverteilung an den Wänden des Rohres u. s. w. ganz verschieden sein könnte.

Die Bestimmung des Energieverbrauchs für Temperaturänderungen, Θ.

Der Energieverbrauch Θ für Temperaturänderungen der Anode ist, wie schon vorher gesagt, aus der Größe k nach folgender Gleichung zu berechnen:

12 $$\Theta = \int_{t_0}^{t_1} \left(Mc_m + k \right) dt$$

Die Größe k wurde auf folgende einfache Weise bestimmt. Als Anode wurde wieder ein nicht so leicht verdampfbares Metall

gebraucht und die Energiezufuhr beobachtet, die erforderlich ist, um die Anode durch ein bestimmtes Temperaturintervall zu erwärmen. (Hierzu muß natürlich eine Korrektion für Strahlung angebracht werden, wie leicht zu verstehen.) Das Temperaturintervall wurde so klein genommen (etwa 10 ° oder 20 °), daß k in dem Intervall als linear von der Temperatur abhängig angenommen werden konnte. Alsdann läßt sich k aus der Gleichung

$$\Theta_1 = (M_1 c_{m_1} + k)\,\Delta T$$

berechnen, wobei Θ_1, M_1, c_1 und ΔT die beobachtenden Größen sind. Dies geschah für verschiedene Lagen des Temperaturintervalles und eine Kurve von k als Funktion der Temperatur wurde aufgetragen. Da k fast linear mit der Temperatur zunimmt, kann die Gleichung (12) in der Form

$$\Theta = (M c_m + k')(T_1 - T_0)$$

geschrieben werden, wobei k′ ein Mittelwert von k zwischen T_1 und T_0 ist.

Bei den eigentlichen Messungen wurde Θ möglichst klein gemacht, indem als Anfangstemperatur T_0 eine Temperatur nur 100—150 ° unter dem Verdampfungspunkt genommen wurde.

Ein spezielles Beispiel der Messungen.

Um die Einzelheiten der Messungen deutlicher zu machen, gebe ich folgendes Beispiel einer Bestimmung der Verdampfungswärme des Kadmiums an.

Der Entladungsstrom wurde auf 1,00 Ampère konstant gehalten. Der Verlauf des Anodenfalls ist in Fig. 2 gezeichnet. Wie daraus zu ersehen ist, sinkt der Anodenfall von etwa 16 Volt sehr schnell und erreicht erst nach 20 Sekunden einen fast konstanten Wert von 7,5 Volt. Die Zeit des Verdampfens betrug 169 Sekunden. Aus der Anodenfallkurve ist leicht das Integral

$$J = \frac{I}{4{,}19} \int_{t_0}^{t_1} E dt$$

zu berechnen. Dessen Wert ergibt sich zu

$$J = 320{,}0 \text{ Kalorien}$$

entsprechend einem mittleren Anodenfall von 7,94 Volt. Wie zu ersehen, würden wir, wenn wir den konstanten Wert 7,5 Volt als Anodenfall E gebraucht hätten, einen Fehler von etwa 5 % gemacht haben.

Der Temperaturverlauf während des Prozesses ist auch in Fig. 2 gezeichnet. Vor Beginn der Messungen wurde die Temperatur des Kadmiums gerade über den Schmelzpunkt gebracht (Anfangstemperatur $T_0 = 330^\circ$). Nach 15 Sekunden hat die Temperatur einen fast konstanten Maximalwert (Siedepunkt des Kadmiums) von 445 ° erreicht.

Fig. 2a

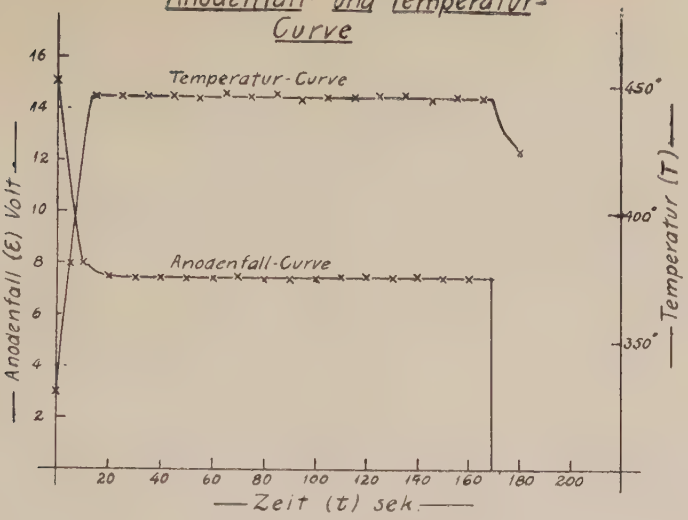


Fig. 2b

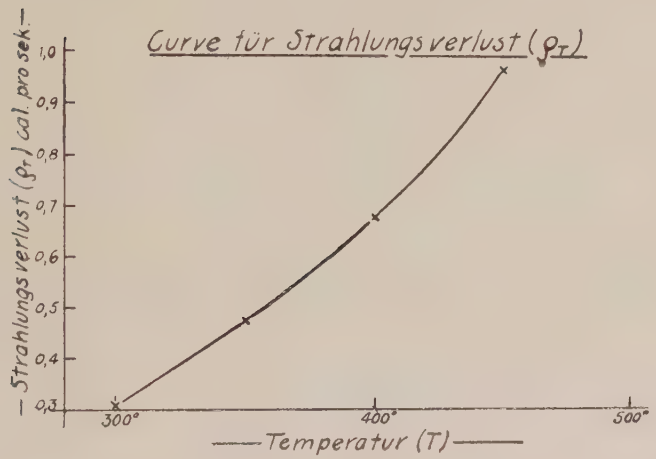
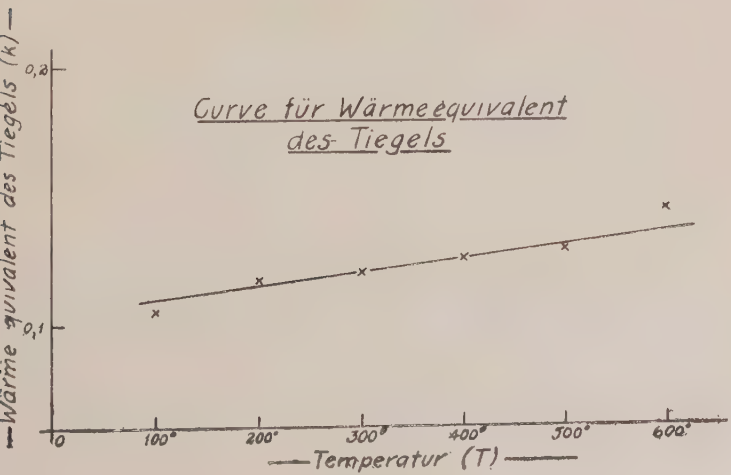


Fig. 3



Die für den Strahlungsverlust pro Sekunde ϱ_T erhaltene Kurve zeigt die Fig. 2b. Sie ist aus Messungen an Zinn nach der schon vorhin auseinandergesetzten Methode berechnet. Aus dieser Kurve und der Temperaturverlaufskurve läßt sich die gesamte in der Zeit 0 bis 169 Sekunden verloren gegangene Energie berechnen. Es ist

$$R = 153{,}8 \text{ Kalorien.}$$

Die Kurve für das Wärmeäquivalent des Tiegels k ist in Fig. 3 zu sehen. Sein Mittelwert zwischen 330 ° und 445 ° ist etwa 0,124 Kalorien pro Grad und daher nach

$$\begin{aligned} \Theta &= (Mc_m + k')(T_1 - T_0) \\ &= (2{,}217.0{,}062 + 0{,}124)\ 115 \\ &= 30{,}2 \text{ Kalorien.} \end{aligned}$$

Der Gewichtsverlust der Anode ergab sich zu

$$m = 0{,}702 \text{ gr.}$$

Nach Gleichung (11) haben wir, da keine Schmelzwärme in Rechnung zu ziehen ist,

$$\lambda = \frac{J - R - \Theta}{m}$$

Also ist

$$\lambda = \frac{320{,}0 - 153{,}8 - 30{,}2}{0{,}702}$$

$$\lambda = 194 \text{ Kalorien pro Gramm}$$

die Verdampfungswärme des Kadmiums bei 450 ° C.

Die Genauigkeit dieses Wertes.

Folgendes sind die geschätzten Fehler der einzelnen Messungen: Der Wert von J ist auf etwa 2 % genau, von R

auf etwa 2 %, von Θ auf etwa 4 %. Der Fehler in m ist zu vernachlässigen.

Für dieses spezielle Beispiel ist also

$$\Delta J = 6{,}4 \text{ cal.}$$
$$\Delta R = 3{,}0 \text{ cal.}$$
$$\Delta \Theta = 1{,}2 \text{ cal.}$$

Hieraus ergibt sich, da

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta J + \Delta R + \Delta \Theta}{m}$$

ist,

$$\Delta\lambda = 15 \text{ cal.}$$

Der obige Wert von λ ist also nur auf etwa 7 % genau. Tatsächlich zeigen die an Kadmium erhaltenen Resultate Abweichungen von ihrem Mittelwert von etwa 6 %.

Nähere Einzelheiten der Methode, Berechnungen usw. werden unter dem betreffenden Metall angegeben.

Die Messungen.

Quecksilber.

Die Resultate an Quecksilber sind in Tabelle 2 angegeben. Bei Quecksilber hat sich ein besonderes Verfahren als nötig erwiesen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Verdampfung des Quecksilbers nicht gleichzeitig mit der Ausschaltung des Stromes aufhörte, sondern es verdampft immer noch Quecksilber auf Kosten von Temperaturenergie. Es wurde zuerst versucht, diese Temperaturenergie, die in Verdampfungswärme übergeht, zu bestimmen, aber es ist nicht gelungen, eine zuverlässige Methode herauszubekommen. Es wurde nämlich die Abkühlungskurve des Quecksilbers nach Ausschaltung des Stromes mit der Abkühlungskurve irgendeines nicht verdampfenden Metalls unter genau gleichen Umständen verglichen. Aber das Bedenkliche hierbei ist, daß die Temperaturverteilung in beiden Fällen wahrscheinlich nicht dieselbe ist. Schließlich wurde deshalb die ganze Sache beseitigt, indem gleichzeitig mit der Ausschaltung des Stromes Luft in das Entladungsrohr eingelassen wurde. Es ist bei diesem Verfahren wohl anzunehmen, daß keine weitere Verdampfung stattfindet, weil der Dampfdruck des Quecksilbers bei den höchsten Temperaturen, die erreicht wurden, nur etwa 3 mm beträgt.

Die Verdampfungswärme des Quecksilbers bei einer mittleren Temperatur von 130° C ergab sich zu 67,3 cal. pro

Gramm. Der Versuchsfehler der einzelnen Messungen ist auf etwa 2,5 cal./g geschätzt, welcher einem wahrscheinlichen Fehler von 0,8 cal. pro Gramm im Mittelwert von den zehn Beobachtungen entsprechen würde.

Wir können an diesem Ergebnis die Trouton sche Regel prüfen. Wir stützen uns dabei auf die Theorie von Grüneisen, nach der die Verdampfungswärme unter Atmosphärendruck sich von der hier beobachteten nur um wenige Prozent unterscheiden würde, so daß wir beide gleichsetzen können. Für den Siedepunkt nehmen wir 356 ° C und erhalten für die Trouton sche Konstante $k = 21{,}4$.

Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron schen Formel kann man aus dem obigen Wert für die Verdampfungswärme umgekehrt das spezifische Volumen des Quecksilberdampfes bei 130 ° C berechnen. Es ist

$$v = 6{,}92 \times 10^3 \text{ cc/g.}$$

Die Uebereinstimmung des obigen Wertes für die Verdampfungswärme des Quecksilbers mit dem von Musceleanu erhaltenen (63,6 cal./g) ist nicht gut. Musceleanu gibt als Siedepunkt des Quecksilbers unter 2×10^{-3} mm Druck den Wert 259 ° C an, der aller Wahrscheinlichkeit nach zu hoch ist. Dies würde einen Fehler in der Berechnung der Korrektionen für Strahlung und Temperaturänderung bedingen, welcher den Wert für die Verdampfungswärme zu klein machen würde.

Tabelle 2.

Quecksilber.

Strom (Amp.)	Anodenfall (Mittelwert) (Volt)	Zeit (Sek.)	Temperatur (Grad C.)	Zugeführte Joule'sche Wärme (cal)	Strahlungsverlust (cal)	Energieverbrauch für Temperaturänderungen (cal)	Masse des Metalls (g)	Gewichtsverlust (g)	Latente Verdampfungswärme (cal/g)
0,500	8,27	125	$T_0 = 20$ $T_1 = 130$	123,4	9,3	25,7	3,737	1,338	65,7
0,500	8,61	122	$T_0 = 20$ $T_1 = 130$	125,4	9,3	25,2	3,972	1,306	69,6
0,570	8,50	120	$T_0 = 22$ $T_1 = 122$	138,8	8,9	23,2	3,826	1,591	67,1
0,350	7,92	150	$T_0 = 21$ $T_1 = 132$	99,2	10,2	27,0	3,712	0,939	66,0
0,436	8,21	150	$T_0 = 20$ $T_1 = 130$	128,2	10,6	26,5	3,871	1,358	67,1
0,600	8,73	120	$T_0 = 20$ $T_1 = 130$	150,0	9,6	24,4	3,648	1,700	68,2
0,600	8,83	120	$T_0 = 20$ $T_1 = 125$	151,7	8,6	25,3	3,750	1,749	67,4
0,550	8,57	120	$T_0 = 20$ $T_1 = 125$	135,0	8,9	27,3	3,821	1,442	68,6
0,450	8,03	150	$T_0 = 20$ $T_1 = 130$	129,4	10,5	27,0	3,904	1,352	68,0
0,156	11,9	240	$T_0 = 20$ $T_1 = 157$	106,3	18,9	29,0	3,439	0,897	65,1

Verdampfungswärme (Mittel) = 67,3 cal/g bei 130° C.
$\Delta\lambda = \pm 1{,}0$ cal/g.

Kadmium.

Die Beobachtungen an Kadmium sind in Tabelle 3 angegeben. Die Verdampfung ging sehr schnell vor sich bei einer Temperatur zwischen 405 ° und 445 °. Der Mittelwert der neun Bestimmungen der Verdampfungswärme ergibt sich zu 201 cal. pro Gramm. Der Versuchsfehler der einzelnen Messungen betrug etwa 14 cal. pro Gramm entsprechend einem wahrscheinlichen Fehler des Mittelwerts von etwa 5 cal. pro Gramm.

Die Trouton sche Konstante, nach dem obigen Wert berechnet, ergibt sich zu 21,4.

Musceleanu hat den Wert 181 cal./g für eine Temperatur von zirka 725 ° C. Da Kadmium unter atmosphärischem Druck einen Siedepunkt von 770 ° hat, scheint Musceleanu die Temperatur falsch gemessen zu haben. Krafft gibt als Siedepunkt des Kadmiums unter etwa 25 bis 100 mm Steighöhe des Dampfes im Kathodenlichtvakuum den Wert 433—438 °, der mit dem von mir gefundenen in guter Uebereinstimmung ist.

Tabelle 3.

Kadmium.

Strom (Amp.)	Anodenfall (Mittelwert) (Volt)	Zeit (Sek.)	Temperatur (Grad C.)	Zugeführte Joule'sche Wärme (cal)	Strahlungsverlust (cal)	Energieverbrauch für Temperaturänderungen (cal)	Masse des Metalls (g)	Gewichtsverlust (g)	Latente Verdampfungswärme (cal/g)
1,00	7,94	169	$T_0 = 330$ $T_1 = 445$	320	154	30,2	2,217	0,702	194
1,00	8,35	166	$T_0 = 300$ $T_1 = 405$	331	138	59,6	2,280	0,641	208
1,00	9,60	173	$T_0 = 300$ $T_1 = 435$	396	187	67,2	2,253	0,695	204
1,30	9,25	140	$T_0 = 300$ $T_1 = 415$	402	123	58,4	2,114	1,073	206
1,30	8,73	145	$T_0 = 300$ $T_1 = 435$	393	145	62,9	2,082	0,911	203
1,30	8,65	160	$T_0 = 300$ $T_1 = 420$	429	146	62,3	2,231	1,115	198
1,50	9,12	135	$T_0 = 300$ $T_1 = 410$	441	117	58,6	2,183	1,286	206
1,50	8,93	140	$T_0 = 300$ $T_1 = 430$	448	138	66,3	2,306	1,210	202
1,50	8,84	152	$T_0 = 300$ $T_1 = 420$	481	139	63,0	2,272	1,479	189

Verdampfungswärme (Mittel) = 201 cal/g bei 425^0

$\Delta\lambda = \pm 5$ cal/g

Wismuth.

Die an Wismuth erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4 enthalten. Der Siedepunkt variiert zwischen 900 ° und 930 °. Um den Energieverbrauch für Temperaturänderungen möglichst klein zu machen, wurde die Anode anfangs auf eine Temperatur von 850 ° gebracht. Der Entladungsstrom variiert zwischen 2,5 und 3 Ampère bei einem Anodenfall von etwa 8 Volt. Bei Wismuth konnte das Verdampfen so schnell vor sich gehen, ohne Spritzen des Metalls zu verursachen, daß, obwohl der hohe Siedepunkt einen sehr großen Strahlungsverlust hervorbrachte, die für die Verdampfung gebrauchte Energie etwa 30 % der gesamten zugeführten Energie darstellte. Deshalb ist der Versuchsfehler, trotz der hohen Temperatur, relativ klein — etwa 15 cal./g. Als Mittelwert der 10 Bestimmungen ergibt sich ein Wert von 188,6 für die Verdampfungswärme des Wismuths bei 920 ° C.

Hieraus berechnet sich die Troutonsche Konstante zu 23 T = 1435 °).

Muscelеanu fand den Wert von 161 cal./g bei 620 ° C.

Tabelle 4.

Wismuth.

Strom (Amp.)	Anodenfall (Mittelwert) (Volt)	Zeit (Sek.)	Temperatur (Grad C.)	Zugeführte Joule'sche Wärme (cal)	Strahlungsverlust (cal)	Energieverbrauch für Temperaturänderungen cal	Masse des Metalls (g)	Gewichtsverlust (g)	Latente Verdampfungswärme (cal/g)
2,50	8,23	130	$T_0 = 850$ $T_1 = 910$	638	474	63	2,531	0,531	190
2,50	8,15	150	$T_0 = 850$ $T_1 = 900$	729	540	51	2,498	0,758	182
2,50	8,20	150	$T_0 = 850$ $T_1 = 930$	734	578	83	2,540	0,378	193
2,80	7,81	140	$T_0 = 850$ $T_1 = 890$	731	497	41	2,403	0,975	198
2,80	7,92	123	$T_0 = 850$ $T_1 = 900$	651	444	51	2,386	0,862	181
2,80	7,86	120	$T_0 = 850$ $T_1 = 910$	630	439	60	2,531	0,705	186
3,00	7,94	134	$T_0 = 850$ $T_1 = 930$	762	517	81	2,476	0,846	194
3,00	7,83	150	$T_0 = 850$ $T_1 = 905$	841	548	57	2,510	1,205	196
3,00	7,88	150	$T_0 = 850$ $T_1 = 920$	846	564	71	2,492	1,165	181
3,00	7,81	142	$T_0 = 850$ $T_1 = 900$	794	512	51	2,483	1,248	185

Verdampfungswärme (Mittel) = 188,6 cal/g bei 920^0

$\Delta\lambda = \pm 7$ cal/g

Magnesium.

Aus der Tabelle 5 sind die Beobachtungen an Magnesium ersichtlich. Der benutzte Entladungsstrom variiert zwischen 2,5 und 3,5 Ampère. Der Anodenfall war relativ hoch — zirka 11 Volt. Der Siedepunkt des Metalls unter diesen Versuchsbedingungen lag zwischen 958 ° und 975 °.

Um den Energieverbrauch für Temperaturänderungen klein zu machen, habe ich anfangs das Metall auf 850 ° geheizt. Als Mittelwert der zehn Beobachtungen ist 2020 cal. pro Gramm bei 965 ° gefunden. Der Versuchsfehler der einzelnen Messungen ist zirka 250 cal./g, entsprechend einem wahrscheinlichen Fehler im Mittelwert von etwa 80 cal./g.

Die Troutonsche Konstante, die sich hieraus zu 35 berechnet, ist ausnehmend groß (T = 1100 °).

Grüneisen hat nach der von ihm entwickelten Theorie für Magnesium den Wert 1960 cal./g unter Atmosphärendruck berechnet.

Musceleanu gibt den Wert 1700 cal./g bei 1300 ° an. Er scheint hier wieder die Temperatur falsch gemessen zu haben, da der Siedepunkt des Magnesiums unter atmosphärischem Druck bekanntlich nur etwa 1100 ° C ist.

Tabelle 5.

Magnesium.

Strom (Amp.)	Anodenfall (Mittelwert) (Volt)	Zeit (Sek.)	Temperatur (Grad C.)	Zugeführte Joule'sche Wärme (cal)	Strahlungsverlust (cal)	Energieverbrauch für Temperaturänderungen cal	Masse des Metalls (g)	Gewichtsverlust (g)	Latente Verdampfungswärme (cal/g)
2,50	10,32	155	$T_0 = 850$ $T_1 = 960$	954	628	26	0,435	0,162	1850
2,50	10,56	172	$T_0 = 850$ $T_1 = 972$	1084	705	29	0,428	0,170	2050
2,50	10,48	150	$T_0 = 850$ $T_1 = 958$	938	600	26	0,433	0,158	1980
3,00	10,92	120	$T_0 = 850$ $T_1 = 963$	938	486	27	0,438	0,206	2060
3,00	10,93	110	$T_0 = 850$ $T_1 = 968$	861	451	28	0,421	0,196	1950
3,00	11,01	105	$T_0 = 850$ $T_1 = 973$	828	431	29	0,418	0,175	2100
3,50	11,56	90	$T_0 = 850$ $T_1 = 969$	869	369	28	0,436	0,219	2160
3,50	11,41	85	$T_0 = 850$ $T_1 = 958$	810	344	25	0,425	0,216	2040
3,50	11,62	70	$T_0 = 850$ $T_1 = 962$	679	283	26	0,429	0,182	2030
3,50	11,30	80	$T_0 = 850$ $T_1 = 975$	755	332	30	0,437	0,198	1980

Verdampfungswärme (Mittel) = 2020 cal/g bei 965° C
$\Delta\lambda = \pm 80$ cal/g.

Zink.

Die Beobachtungen an Zink sind in Tabelle 6 enthalten. Das Metall verdampft sehr leicht bei zirka 620 ° C. Als Anfangstemperatur habe ich 450 ° genommen. Ein Entladungsstrom von 1,5 bis 2,0 Ampère bei einem Anodenfall von 10,3 Volt genügt, um das Metall ziemlich schnell zu verdampfen. Als Mittelwert der 10 Beobachtungen ergibt sich 404 cal./g. Der Versuchsfehler der einzelnen Messungen ist auf etwa 50 cal./g geschätzt, entsprechend einem wahrscheinlichen Fehler von zirka 15 cal./g im Mittelwert.

Die Trouton sche Konstante ergibt sich nach dem obigen Werte zu 22 (T. = 918 °).

Für Zink fand Muscel eanu den Wert 365 cal./g bei zirka 860 ° C.

Tabelle 6.

Zink.

Strom (Amp.)	Anodenfall (Mittelwert) (Volt)	Zeit (Sek.)	Temperatur (Grad C.)	Zugeführte Joule'sche Wärme (cal)	Strahlungsverlust (cal)	Energieverbrauch für Temperaturänderungen (cal)	Masse des Metalls (g)	Gewichtsverlust (g)	Latente Verdampfungswärme (cal/g)
1,50	10,21	150	$T_0 = 450$ $T_1 = 630$	548	362	67	1,982	0,266	448
1,50	10,32	130	$T_0 = 450$ $T_1 = 620$	480	301	66	2,135	0,283	399
1,50	10,05	162	$T_0 = 450$ $T_1 = 640$	583	413	67	1,863	0,274	376
1,80	10,31	130	$T_0 = 450$ $T_1 = 635$	576	324	68	1,931	0,429	428
1,80	10,00	150	$T_0 = 450$ $T_1 = 630$	644	362	67	1,983	0,547	393
1,80	10,12	150	$T_0 = 450$ $T_1 = 620$	652	342	65	2,035	0,634	386
2,00	9,98	153	$T_0 = 450$ $T_1 = 630$	729	370	66	2,058	0,713	411
2,00	10,50	142	$T_0 = 450$ $T_1 = 625$	712	336	65	1,952	0,816	381
2,00	10,23	136	$T_0 = 450$ $T_1 = 620$	664	314	65	2,120	0,717	397
2,00	10,24	146	$T_0 = 450$ $T_1 = 620$	714	337	60	1,843	0,751	422

Verdampfungswärme (Mittel) = 404 cal/g bei 625° C
$\Delta\lambda = \pm 15$ cal/g.

Antimon.

Die Tabelle 7 enthält die Resultate an Antimon. Da der Anodenfall selbst beim Verdampfen sehr groß ist (gegen 17 Volt), braucht man verhältnismäßig geringe Stromstärke zu verwenden, obwohl der Siedepunkt bei 760 ° C liegt. Bei Antimon ist es auch möglich, das Verdampfen ziemlich schnell vor sich gehen zu lassen, ohne Spritzen des Metalls zu verursachen. Dadurch ist der Versuchsfehler der einzelnen Messungen nur etwa 30 Kal./g oder 10 cal./g im Mittelwert. Der Mittelwert der 10 Beobachtungen ergibt sich zu 318,6 cal./g.

Die T r o u t o n sche Konstante berechnet sich zu 22,3.

Tabelle 7.

Antimon.

Strom (Amp.)	Anodenfall (Mittelwert) (Volt)	Zeit (Sek.)	Temperatur (Grad C.)	Zugeführte Joule'sche Wärme (cal)	Strahlungsverlust (cal)	Energieverbrauch für Temperaturänderungen (cal)	Masse des Metalls (g)	Gewichtsverlust (g)	Latente Verdampfungswärme (cal/g)
2,00	17,3	70	$T_0 = 650$ $T_1 = 765$	578	186	25	1,708	1,145	320
2,00	17,0	63	$T_0 = 650$ $T_1 = 755$	511	164	23	1,724	1,055	307
1,80	16,1	80	$T_0 = 650$ $T_1 = 740$	554	200	20	1,656	1,027	326
1,70	16,8	80	$T_0 = 650$ $T_1 = 755$	545	209	23	1,682	0,993	315
1,50	18,1	90	$T_0 = 650$ $T_1 = 760$	583	235	24	1,635	0,978	331
1,50	18,3	90	$T_0 = 650$ $T_1 = 770$	589	242	26	1,715	1,035	310
1,50	18,0	94	$T_0 = 650$ $T_1 = 745$	606	240	21	1,691	1,130	305
1,50	19,2	90	$T_0 = 650$ $T_1 = 765$	618	238	25	1,683	1,082	328
1,50	18,3	85	$T_0 = 650$ $T_1 = 750$	557	217	22	1,695	1,015	314
1,50	18,5	80	$T_0 = 650$ $T_1 = 760$	530	208	24	1,710	0,903	330

Verdampfungwärme (Mittel) = 318,6 cal/g bei 755^0 C

$\Delta\lambda = \pm 10$ cal/g.

Selen.

Die Resultate an Selen sind in Tabelle 8 angegeben. Der Anodenfall war hier ebenfalls sehr groß (zirka 22 Volt), und es war überhaupt nur mit großer Mühe eine Entladung zu erhalten .Der Siedepunkt liegt bei 340 °. Das flüssige Selen ist eine sehr zähe Flüssigkeit und bildet daher beim Verdampfen leicht Blasen. Das Ueberkochen war nur durch sehr langsames Erhitzen zu vermeiden, wodurch die Resultate ungenau wurden. Als Mittelwert der 10 Beobachtungen ergibt sich 294 cal./g. Der Versuchsfehler der einzelnen Messungen betrug zirka 30 cal./g entsprechend einem wahrscheinlichen Fehler im Mittelwert von etwa 10 cal./g.

Die T r o u t o n sche Konstante berechnet sich hieraus zu 24.

Tabelle 8.

Selen.

Strom (Amp.)	Anodenfall (Mittelwert) (Volt)	Zeit (Sek.)	Temperatur (Grad C.)	Zugeführte Joule'sche Wärme (cal)	Strahlungsverlust (cal)	Energieverbrauch für Temperaturänderungen (cal)	Masse des Metalls (g)	Gewichtsverlust (g)	Latente Verdampfungswärme (cal/g)
0,500	22,1	135	$T_0 = 250$ $T_1 = 356$	356	114	28	1,245	0,696	308
0,500	23,2	155	$T_0 = 250$ $T_1 = 342$	429	123	25	1,316	0,948	297
0,500	21,4	162	$T_0 = 250$ $T_1 = 332$	413	122	21	1,145	0,950	284
0,500	21,7	160	$T_0 = 250$ $T_1 = 352$	414	131	29	1,436	0.842	304
0,500	23,8	135	$T_0 = 250$ $T_1 = 331$	383	101	22	1,263	0,913	285
0,400	22,6	150	$T_0 = 250$ $T_1 = 326$	324	111	21	1,275	0,656	293
0,400	22,5	150	$T_0 = 250$ $T_1 = 315$	322	105	16	1,103	0,707	284
0,300	21,9	150	$T_0 = 250$ $T_1 = 341$	235	120	25	1,308	0,305	295
0,300	22,8	153	$T_0 = 250$ $T_1 = 338$	249	121	24	1,281	0,347	300
0,300	22,1	161	$T_0 = 250$ $T_1 = 322$	255	118	19	1,250	0,407	290

Verdampfungswärme (Mittel) = 294 cal/g bei 35° C
$\lambda = \pm 10$ cal/g.

Blei.

Die Tabelle 9 zeigt die Beobachtungen an Blei. Da das Metall beim Verdampfen sehr leicht spritzt, mußte der Verdampfungsprozeß so langsam vor sich gehen, daß die Strahlungsverluste etwa 95 % der gesamten zugeführten Energie bildeten. Deshalb war es unmöglich, übereinstimmende Resultate für die Verdampfungswärme zu bekommen. Der Versuchsfehler der einzelnen Messungen wurde auf 200 cal./g geschätzt, und da die Verdampfungswärme zirka 200 cal./g ist, sind übereinstimmende Resultate nicht zu erwarten. Die Werte schwanken zwischen 7 und 432 cal./g und haben einen Mittelwert von 175 cal./g bei 1170 ° C.

Die T r o u t o n sche Konstante berechnet sich hieraus zu 20.

Nach der Theorie von G r ü n e i s e n würde die Verdampfungswärme des Bleis unter atmosphärischem Druck 208 Kal./g sein.

Tabelle 9.

Blei.

Strom (Amp.)	Anodenfall (Mittelwert) (Volt)	Zeit (Sek.)	Temperatur (Grad C.)	Zugeführte Joule'sche Wärme (cal)	Strahlungsverlust (cal)	Energieverbrauch für Temperaturänderungen (cal)	Masse des Metalls (g)	Gewichtsverlust (g)	Latente Verdampfungswärme (cal/g)
4,00	7,05	134	$T_0 = 1000$ $T_1 = 1180$	902	803	44,4	3,660	0,813	67
4,00	6,90	150	$T_0 = 1000$ $T_1 = 1200$	988	938	48,8	3,582	0,103	12
4,00	6,78	150	$T_0 = 1000$ $T_1 = 1150$	971	862	35,8	3,413	0,258	284
4,00	6,72	163	$T_0 = 1000$ $T_1 = 1170$	1046	970	41,8	3,624	0,241	142
4,00	6,83	150	$T_0 = 1050$ $T_1 = 1180$	976	900	33,0	3,891	0,132	326
4,00	7,43	150	$T_0 = 1000$ $T_1 = 1200$	1064	937	51,3	3,952	0,648	117
4,00	7,10	120	$T_0 = 1000$ $T_1 = 1190$	813	732	45,8	3,484	0,768	46
4,00	7,23	143	$T_0 = 1000$ $T_1 = 1170$	987	852	45,3	3,228	0,206	435
4,00	7,15	134	$T_0 = 1000$ $T_1 = 1180$	915	804	46,2	3,956	0,329	197
4,00	6,92	150	$T_0 = 1000$ $T_1 = 1180$	991	900	45,3	3,805	0,355	129

Verdampfungswärme (Mittel) = 175 cal/g bei 1170^0 C
$\Delta\lambda = \pm 50$ cal/g.

Kalzium.

Die Beobachtungen an Kalzium sind in Tabelle 10 enthalten. Der Sublimationspunkt liegt bei etwa 785 ° C. Die Sublimation ging sehr leicht vor sich, und es ergibt sich als Mittelwert der 7 Bestimmungen 579 cal./g als die Sublimationswärme des Kalziums bei 785 °. Die Bestimmung der Temperatur ist nicht so genau wie bei den anderen Metallen, da die Lötstelle des Thermoelementes nicht in das Metall, sondern nur auf seine Oberfläche gebracht werden konnte. Der Versuchsfehler der einzelnen Messungen betrug zirka 35 cal./g entsprechend einem wahrscheinlichen Fehler im Mittelwert von etwa 15 cal./g.

Tabelle 10.

Kalzium.

Strom (Amp.)	Anodenfall (Mittelwert) (Volt)	Zeit (Sek.)	Temperatur (Grad C.)	Zugeführte Joule'sche Wärme (cal)	Strahlungsverlust (cal)	Energieverbrauch für Temperaturänderungen (cal)	Masse des Metalls (g)	Gewichtsverlust (g)	Latente Verdampfungswärme (cal/g)
1,50	9,23	120	$T_0 = 700$ $T_1 = 782$	397	330	11	0,331	0,095	590
1,50	9,45	120	$T_0 = 700$ $T_1 = 785$	406	330	12	0,325	0,107	598
1,50	9,82	150	$T_0 = 700$ $T_1 = 780$	528	413	11	0,343	0,190	547
1,50	8,96	150	$T_0 = 700$ $T_1 = 790$	481	428	13	0,328	0,070	570
1,50	9,36	132	$T_0 = 700$ $T_1 = 785$	442	363	12	0,316	0,117	572
1,50	9,48	140	$T_0 = 700$ $T_1 = 790$	475	399	13	0,341	0,105	600
1,50	9,37	120	$T_0 = 700$ $T_1 = 785$	402	330	12	0,336	0,104	577

Sublimationswärme (Mittel) = 579 cal/g bei 785° C
$\Delta\lambda = \pm 20$ cal/g.

Zusammenfassung.

1. Die vorliegende Arbeit gibt einige nach einer von W e h n e l t und M u s c e l e a n u angegebenen Methode erhaltene Resultate für die Verdampfungswärme der Metalle unter geringen Drucken, und zwar für

	λ(cal./g)	T.
Quecksilber	67,3	130 ° C.
Kadmium	201	425 ° C.
Wismuth	188,6	920 ° C.
Magnesium	2020	965 ° C.
Zink	404	625 ° C.
Antimon	318,6	755 ° C.
Selen	294	335 ° C.
Blei	175	1170 ° C.
Kalzium	579	785 ° C.

2. Die Hauptschwäche der Methode liegt darin, daß bei hohen Temperaturen fast die ganze zugeführte Energie durch Strahlung verloren geht, und infolgedessen der geringe Bruchteil der Eenrgie, der wirklich zur Verdampfung dient, nur schlecht meßbar ist. Eine Verminderung der Strahlungsverluste durch beschleunigte Verdampfung war nicht möglich, weil dabei die Metalle spritzten.

Diese Arbeit ist im Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung von Herrn Prof. Wehnelt ausgeführt worden, dem ich für seine wertvollen Ratschläge und sein stetes Interesse an dieser Untersuchung meinen besten Dank aussprechen möchte. Ebenso bin ich Herrn Prof. von Baeyer für mannigfache Unterstützung zu großem Danke verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

1. Person, Comptes Rendus 17, 498 (1843); 23, 524 (1846).
2. Kurbatoff, Journ. russ. phys. chem. Ges. 34, 659 (1902).
3. A. Wehnelt und Chr. Musceleanu, Verh. d. D. phys. Ges. 14, 22, p. 1032 (1912).
4. Chr. Musceleanu, Diss. Berlin 1912.
5. Kurbatoff, loc. cit.
6. Wehnelt und Muscelanu, loc. cit.
7. Person, loc. cit.
8. Greenwood, Proc. Roy. Soc. A. 83, 483 (1910); Ztschr. für phys. Chemie 76, 484 (1911).
9. Barus, Phil. Mag. 5, 29, 141 (1890).
10. von Wartenberg, Ztschr. für Elektrochem. 19, 482 (1913). Langmuir, Phys. Rev. 5, 329 (1913).
11. Trouton, Phil. Mag. 18, 54 (1884).
12. Nernst, Gött. Nachr. 1906, Heft 1.
13. E. Grüneisen, Verh. d. D. phys. Ges. 14, 322 (1912).
14. G. Mie, Ann. d. Phys. (4) 11, 657 (1903).

Lebenslauf.

Ich, John Tate, wurde am 28. Juli 1887 als Sohn des Arztes Samuel Tate zu Red Oak (Jowa, U. S. A.) geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Ich besuchte die De Witt Clinton High School of New York City, welche ich Juli 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Zunächst studierte ich vier Jahre auf der „University of Nebraska“ in Lincoln (Nebraska) und im Juni 1910 erwarb ich den Grad „Bachelor of Science“. Während der nächsten zwei Jahre war ich „Fellow in Physics“ an derselben Universität, die mir Februar 1912 nach einem Studium von vier Semestern auf Grund einer Dissertation den Grad „Master of Arts“ erteilte. Von Ostern 1912 studierte ich an der Universität Berlin.

Ich besuchte die naturwissenschaftlichen und mathematischen Vorlesungen, Seminare und Uebungen folgender Herren:

an der Universität Nebraska: Almy, Avery, Brencke, Davis, Moore, Skinner und Tuckerman;

an der Universität Berlin: Franck, Grüneisen, Knopp, Nernst, Planck, Pohl, Regener, Rubens, Schwarz, Warburg und Wehnelt.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 16. Juli 1914.

Ich habe schon veröffentlicht:

„The Theoretical and Experimental Determination of the Reflection Coefficients of Metals.“ Physical Review, Vol. 34, Nr. 5, p. 321 (1912).